

PROSIDING

Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2012

“The Challenge of Chemical Engineering Institutions
in Product Innovation for a Sustainable Future”



Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Depok, Jawa Barat, Indonesia
20-24 September 2012

Diterbitkan oleh:



Asosiasi Pendidikan Tinggi
Teknik Kimia Indonesia

Disponsori oleh:



Didukung oleh:





PJS Rektor Universitas Indonesia
Djoko Santoso



Yth. Para Pimpinan Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Yth. Para Pimpinan Departemen di Lingkungan FTUI dan UI
Yth. Ketua dan Delegasi Asosiasi Pendidikan Tinggi Teknik Kimia Indonesia
Yth. Ketua Federasi Industri Kimia Indonesia atau yang mewakili
Yth. Ketua Badan Kejuruan Persatuan Insinyur Indonesia atau yang mewakili
Yth. Para Plenary Speaker
Yth. Para Pemakalah
Yth. Rekan-rekan Dosen, Mahasiswa, dan Undangan lainnya

Saya merasa terhormat dapat memperoleh kesempatan untuk memberikan sambutan pada rangkaian acara Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia dan Musyawarah Nasional APTEKINDO 2012. Seperti yang kita ketahui bersama, pendidikan merupakan salah satu pilar pembangunan dan modal dasar dalam membangun peradaban bangsa. Salah satu bidang yang patut diperhatikan adalah pendidikan teknik kimia yang secara terstruktur diberikan di perguruan tinggi. Pendidikan tinggi teknik kimia telah berkembang secara pesat dan telah diimplementasikan secara luas di dunia industri. Ilmu teknik kimia perlu terus digali melalui berbagai penelitian, sehingga dapat diaplikasikan secara nyata dan komersial pada industri. Oleh sebab itu, menjadi harapan kita bersama bahwa rangkaian acara ini dapat memfasilitasi forum dunia ilmiah, industri, dan kelompok masyarakat lain untuk membahas persoalan-persoalan mendasar dan terkini dalam bidang pendidikan tinggi teknik kimia.

Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia merupakan forum ilmiah nasional periodik 3 tahunan di bidang teknologi proses. Kegiatan ini bertujuan untuk menjadi wadah mempertemukan akademisi, peneliti, ilmuwan, praktisi industri, dan mahasiswa guna mempertukarkan pikiran,

pengalaman, gagasan-gagasan baru, hasil-hasil penelitian, dan rancang bangun proses dalam bidang teknik kimia, serta untuk membahas persoalan-persoalan mendasar dan terkini dalam bidang pendidikan tinggi teknik kimia.

Dengan demikian, saya berharap rangkaian acara ini bisa menjadi usaha yang utama dalam mencapai relasi yang lebih kuat sebagai penghubung dunia ilmiah, industri, dan kelompok masyarakat lain dalam menciptakan forum komunikasi antar komunitas tersebut, serta membuka peluang kerja sama yang saling menguntungkan.

Saya ingin berterimakasih kepada APTEKINDO dan Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia untuk mengorganisir event yang sangat berharga ini, dan mendukung organisasi untuk berpartisipasi dan memberikan kontribusi nyata. Saya yakin kalian semua akan menemukan rangkaian acara ini inspiratif dan berguna. Dan dengan ini saya berharap kalian dapat memperoleh manfaat yang sebesar-besarnya.

Depok, 20 September 2012
Prof. Dr. Ir. Djoko Santoso, M.Sc.
PJS Rektor Universitas Indonesia



Ketua APTEKINDO

Widodo W. Purwanto



Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmatNya sehingga agenda tiga tahunan yaitu **Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia (SNTKI) dan Musyawarah Nasional - Asosiasi Pendidikan Tinggi Teknik Kimia Indonesia (APTEKINDO) 2012** dapat dilaksanakan di Universitas Indonesia, Depok.

Atas nama pengurus APTEKINDO periode 2009-2012 kami menyampaikan Selamat Datang di acara SNTKI dan Munas 2012 kepada segenap pembicara utama, pemakalah, peserta seminar, mahasiswa, praktisi, undangan dan para delegasi yang mewakili seluruh Jurusan/Program Studi/Departemen Teknik Kimia di Indonesia.

Pada tahun ini APTEKINDO mengangkat tema Seminar *“The Challenge of Chemical Engineering Institutions in Product Innovation for a Sustainable Future”*. Tema ini dipilih selaras dengan “milineum ke-tiga” bidang teknik kimia yaitu Disain Produk Kimia dan keterkaitannya dengan Pembangunan Keberlanjutan serta permasalahan terkini industri kimia Indonesia.

Saya yakin bahwa SNTK dan Munas APTEKINDO 2012 merupakan salah satu forum komunikasi penting di tingkat nasional bagi para peneliti, penyelenggara pendidikan Teknik Kimia dan praktisi industri dalam rangka membahas perkembangan penelitian teknik kimia terkini, pendidikan Teknik Kimia dan industri kimia di Indonesia. Dengan adanya pertemuan ilmiah ini diharapkan dapat membangun kerjasama yang kuat diantara pemangku kepentingan Teknik Kimia dan mendukung peningkatan kualitas pendidikan Teknik Kimia, penelitian dan akhirnya dapat meningkatkan perkembangan industri kimia nasional.

Pada rangkaian acara tahun ini juga dilaksanakan untuk pertama kali Chemical Engineering Award 2012 yaitu pemberian apresiasi kepada insan Teknik Kimia Indonesia yang berprestasi dan memiliki kontribusi penting di bidang teknik kimia dengan kategori dosen, mahasiswa, dan praktisi.

Munas APTEKINDO 2012 akan membahas capaian asosiasi selama tiga tahun yaitu rekomendasi Kurikulum Inti, peningkatan kemampuan pembelajaran dosen dan publikasi Jurnal Teknik Kimia Indonesia (JTKI), dan berbagai permasalahan aktual yang dihadapi dunia pendidikan Teknik Kimia di Indonesia serta pemilihan kepengurusan APTEKINDO periode 2012-2015.

Akhirnya, kami menyampaikan terimakasih dan penghargaan yang tinggi kepada kepada Sponsor, BKK-PII, FIKI, dosen dan mahasiswa serta manajemen di tingkat UI, FTUI dan Departemen Teknik Kimia yang telah berperan sebagai tuan rumah acara ini, anggota panitia pengarah, juri ChE. Award, editor JTKI, peserta Seminar dan Munas dan semua pihak yang membantu terselenggaranya acara ini.

Selamat melaksanakan Seminar dan Musyawarah Nasional, semoga sukses dan menghasilkan langkah penting dan nyata bagi kemajuan Pendidikan Teknik Kimia Indonesia.

Depok, 20 September 2012
Prof. Widodo W. Purwanto
Ketua APTEKINDO



Ketua Pelaksana
Sukirno



Sebagai upaya turut berperan aktif membangun landasan ilmu pengetahuan dan teknologi yang kokoh dan yang mencitrakan pengolahan sumber daya alam nasional, **Asosiasi Pendidikan Tinggi Teknik Kimia Indonesia (APTEKINDO)**, menyelenggarakan **Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia (SNTKI)** secara periodik setiap 3 tahun sekali sejak tahun 2003. SNTKI merupakan simbiosis dari Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo (ITB), Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses (Undip), Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia (ITS), Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia (UI), Seminar Teknik Kimia anggota APTEKINDO. Pelaksanaan SNTKI ini merupakan salah satu upaya untuk mendeseminasi karya-karya penelitian yang dihasilkan oleh perguruan tinggi, lembaga penelitian, dan unit-unit penelitian industri di tanah air. Seminar ini disamping sebagai wahana bagi peneliti untuk berkontribusi dalam mengembangkan dan memperkaya khazanah pengetahuan, juga dimaksudkan sebagai media yang dapat menjembatani kolaborasi lebih lanjut di antara peneliti, industriawan, pemerintah, dan pengguna lainnya.

Pada tahun ini, SNTKI 2012 diselenggarakan di Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok dan mengusung tema "*The Challenge of Chemical Engineering Institutions in Product Innovation for Sustainable Future*". Tema ini dipilih untuk memberikan wahana bagi peneliti untuk mengemukakan perkembangan terbaru hasil-hasil penelitiannya, terutama karya inovasi yang dapat diterapkan untuk kemajuan masyarakatnya secara berkesinambungan. Diharapkan karya inovasi tersebut dapat mengilhami peneliti lainnya dalam membangun laboratorium yang kuat dan berkesinambungan untuk menghasilkan karya yang makin berkualitas dan juga makin tinggi kadar teknologi

yang diciptakan sendiri, sehingga semakin mampu didalam mempolakan dan mengarahkan perkembangan sistem teknologi dan industri dalam negeri.

Dokumen ini menampung kumpulan makalah yang dipresentasikan dalam SNTKI 2012 yang berisi hasil penelitian, pengetahuan dan pengalaman dalam bidang-bidang: **rekayasa dan sistim proses kimia; rekayasa bioproses; reactor, kinetika dan katalisis; energi dan lingkungan; termodinamika dan peristiwa perpindahan; proses separasi; material dan nano teknologi; studi kasus industri dan pendidikan teknik kimia**. Dokumen ini memuat 178 makalah yang ditulis oleh lebih dari 300 penulis. Semua makalah yang dikirimkan ke SNTKI 2012 telah ditinjau oleh panitia.

Panitia berharap bahwa buku ini dapat memberikan sebuah *platform* dan barometer untuk mempromosikan keunggulan hasil-hasil penelitian kita dan menjadi sebuah lokomotif untuk mendorong pembentukan jejaring kerjasama penelitian yang dapat mengakselerasi kemajuan bangsa.

Panitia menyampaikan apresiasi yang tinggi kepada seluruh penyaji makalah lisan, makalah poster, peserta seminar, sponsor, dan pihak-pihak yang ikut membantu kelancaran kegiatan ini.

Depok, 20 September 2012
Dr. Sukirno
Ketua Panitia Pelaksana SNTKI 2012



Susunan Panitia

Panitia Pengarah

Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA. (Ketua APTEKINDO)
Ir. Nanang Untung (Ketua BKKPII)
Ir. Hidayat Nyakman, M.Sc. (Ketua FIKI)
Ketua Program Studi Teknik Kimia ITB
Ketua Jurusan Teknik Kimia ITS
Ketua Jurusan Teknik Kimia UGM
Ketua Jurusan Teknik Kimia UNDIP
Ketua Jurusan Teknik Kimia UNSRI
Ketua Departemen Teknik Kimia UI
Ketua Jurusan Teknik Kimia Univ. Riau
Ketua Jurusan Teknik Kimia Univ. Surabaya
Ketua Departemen Teknik Kimia USU
Ketua Jurusan Teknik Kimia UII
Ketua Jurusan Teknik Kimia UNS
Prof. Dr. Ir. Mochamad Nasikin, M.Eng.
Dr. Ir. Mahmud Sudibandriyo, M.Sc.
Kamarza Mulia, Ph.D.

Panitia Pelaksana

Ketua I
Dr. Ir. Sukirno, M.Eng.

Ketua II
Tara Vergita

Wakil Ketua I
Dr. Ir. Praswasti PDK Wulan, MT.

Wakil Ketua II
Felita

Bendahara I
Dr. Eny Kusriani, S.Si.

Bendahara II
Nafian Awalludin

Sekretaris I
Dr. Tania Surya Utami, ST., MT.

Sekretaris II
Eka Nurin Sharfina Irianto

Kepala Bidang SNTKI
Dr. Ir. Nelson Saksono, MT.

Wakil Kepala Bidang SNTKI I
Dr. Muhamad Sahlan

Panitia Pelaksana

Wakil Kepala Bidang SNTKI II
Tania Desela, ST.

Wakil Kepala Bidang SNTKI III
Muhammad Saefuddin

Kepala Bidang Munas APTEKINDO
Dr. Ir. Asep Handaya Saputra, M.Eng.

Kepala Bidang Munas APTEKINDO I
Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD.

Kepala Bidang Munas APTEKINDO II
Hasbi Priadi

Kepala Bidang *ChemEng Award*
Dr.rer.nat. Ir. Yuswan Muharam, MT.

Wakil Kepala Bidang *ChemEng Award I*
Dr. Ing. Donni Adinata, ST., M.Eng.Sc.

Wakil Kepala Bidang *ChemEng Award II*
Fransiska Milaniati Pratiwi

Kepala Bidang Sponsor/Pendanaan
Dr. Heri Hermansyah, ST., M.Eng.

Wakil Kepala Bidang Sponsor/Pendanaan I
Dr. Ing. Ir. Misri Gozan, M.Tech

Wakil Kepala Bidang Sponsor/Pendanaan II
Rizka Izdihar

Kepala Bidang IT dan Dokumentasi
Ir. Abdul Wahid, MT.

Wakil Kepala Bidang IT dan Dokumentasi I
Bambang Heru Susanto, ST., MT.

Wakil Kepala Bidang IT dan Dokumentasi II
Reza Tirsadi Librawan

Kepala Bidang Prosiding dan Poster
Dr. Ir. Setiadi, M.Eng.

Wakil Kepala Bidang Prosiding dan Poster I
Rahma Muthia, ST.

Wakil Kepala Bidang Prosiding dan Poster II
Muhammad Fakri Pirdaus



Daftar Isi

Rektor Universitas Indonesia	i
Ketua APTEKINDO	ii
Ketua Pelaksana	iii
Susunan Panitia	iv
Daftar Isi	v
Plenary Speaker	1
Energi dan Lingkungan (EL)	12
Material dan Nano Teknologi (MN)	158
Rekayasa Produk dan Sistem Proses Kimia (PP)	253
Proses Separasi (PS)	446
Rekayasa Bioproses (RB)	549
Reaktor, Kinetika dan Katalisis (RK)	723
Studi Kasus Industri (SI)	927
Pendidikan Teknik Kimia (TK)	966
Termodinamika dan Fenomena Perpindahan (TP)	990





Energi dan Lingkungan (EL)





Sintesis C-TiO₂ Nanotube Array untuk Produksi Hidrogen dari Larutan Gliserol

Ratnawati, Tania Desela, Slamet*

Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok, Indonesia

*E-mail: slamet@che.ui.ac.id

ABSTRAK

Kebutuhan hidrogen (H₂) sebagai energi alternatif dari sumber terbarukan semakin meningkat, sementara teknologi dan kondisi optimum proses produksinya masih banyak diteliti untuk meningkatkan efisiensinya. Sintesis TiO₂ nanotube array (TNTAs) dengan penambahan dopan karbon (C-TiO₂) dan pengaruhnya dalam produksi hidrogen dari larutan gliserol telah dipelajari. TNTAs disintesis melalui proses anodisasi logam titanium dalam larutan elektrolit gliserol yang mengandung NH₄F, dengan kadar air divariasikan dari 5 % hingga 50 %. C-TiO₂ diperoleh dengan mengkalsinasi TiO₂ hasil sintesis pada suhu 500 °C dengan campuran gas H₂ dan argon sebagai reduktor. Analisis SEM menunjukkan bahwa diameter nanotube TiO₂ yang optimum diperoleh pada proses anodisasi dengan kadar air 25% dalam gliserol. Analisis UV-Vis DRS menunjukkan bahwa C-TiO₂ nanotube array memiliki absorbansi yang lebih besar pada kisaran panjang gelombang cahaya tampak dari pada TiO₂ nanopartikel dengan energi band gap turun menjadi 2,6 eV. Melalui proses fotoelektrokatalisis, hidrogen bisa diproduksi hingga 71,37 μmole.cm⁻² katalis setelah 4 jam pengujian.

Kata kunci: TiO₂, Nanotube, Anodisasi, C-TiO₂, fotoelektrokatalisis.

The need for hydrogen (H₂) as an alternative energy from renewable sources is increasing, while the technology and optimum conditions of the production process is still widely evaluated to improve efficiency. Synthesis of TiO₂ nanotube arrays (TNTAs) with the addition of dopant Carbon (C-TiO₂) and its influence in the production of hydrogen in a solution of glycerol has been studied. TNTAs were synthesized by anodizing titanium metal in glycerol electrolyte containing NH₄F, with the water content varied from 5% to 50%. C-TiO₂ was obtained by calcination as-synthesized TiO₂ at 500 °C under reducing gas H₂ and Argon. SEM analysis showed that the optimum diameter of TiO₂ nanotube is obtained in anodization process with water content of 25 % in glycerol solution. UV-Vis DRS analysis demonstrated that C-TiO₂ nanotube arrays has a larger absorbance at a wavelength range of visible light than TiO₂ nanoparticles with the band gap energy down to 2.6 eV. Through the photoelectrocatalysis process, hydrogen could be produced up to 71.37 μmoles.cm⁻² catalyst after 4 hours of testing.

Keywords: TiO₂, Nanotube, Anodization, C-TiO₂, Photoelectrocatalysis.



1. Pendahuluan

Proses fotokatalisis merupakan proses potensial dan efektif untuk diaplikasikan dalam produksi H_2 yang bisa menggunakan bahan baku gliserol dengan memanfaatkan energi foton dari sumber matahari dengan katalis TiO_2 . Disamping itu, fotoelektrolisis air menggunakan cahaya matahari merupakan salah satu metode yang menjanjikan pula untuk produksi H_2 dari sumber yang melimpah seperti air dan matahari [1]. TiO_2 telah banyak digunakan sebagai bahan fotokatalis dalam *water splitting* dan oksidasi polutan organik [2]. Fotokatalis TiO_2 mempunyai berbagai keunggulan karena memiliki stabilitas tinggi, tahan korosi dan harganya relatif murah [3]. Baru-baru ini, beberapa peneliti tertarik dalam memproduksi H_2 dengan mendekomposisi zat organik seperti gliserol secara fotokatalisis [1]. Sebagian besar peneliti menggunakan metanol, etanol atau gliserol sebagai bahan baku [4]-[7] karena zat ini adalah produk dari biomassa yang selalu tersedia dan merupakan sumber terbarukan serta memberikan hasil yang bagus [8]. Secara khusus, gliserol adalah produk samping dari produksi biodiesel dan sekarang tersedia dalam jumlah besar sehingga dapat diperlakukan sebagai bahan limbah.

Penelitian pada nanomaterial terutama yang bermorfologi *nanotube* telah banyak dilakukan baru-baru ini karena bahan ini mempunyai banyak aplikasi. Titania *nanotube* mempunyai dua jenis yaitu *non-array* dan *array*. Kedua jenis tersebut dapat diproduksi dengan beberapa metode yaitu deposisi ke dalam *template alumina nanoporous*, sol-gel, hidrotermal dan anodisasi [9]. Metode anodisasi telah menarik minat sebagian besar peneliti karena kemampuannya dalam memproduksi *nanotube array* yang seragam, rapi, tegak lurus sehingga transport elektron menjadi bagus. Disamping itu bentuk ini mudah dalam penyerapan foton dan morfologinya dapat dikontrol oleh beberapa variable proses [10]- [11].

Namun, karena energi *band gap* TiO_2 adalah 3,28 eV [12], semikonduktor ini kurang fotoresponsif terhadap sinar tampak dari sinar matahari. Efisiensi TiO_2 ini dapat ditingkatkan dengan mengurangi besarnya energi *band gap* dan rekombinasi elektron-*hole* serta meningkatkan luas permukaan spesifik [11]. Pemberian dopan C, N dan S pada TiO_2 telah dilaporkan untuk mengurangi energi *band gap* [9], [13]-[14]. Park [15] mensintesis karbon-doped titania ($TiO_{2-x}C_x$) *nanotube array* dengan mereduksi CO yang hasilnya sangat efisien untuk fotoelektrolisis air pada sinar tampak. Raja [16] juga melaporkan hasil penelitiannya dengan $TiO_{2-x}C_x$ *nanotube array* melalui reduksi asetilen. Mohapatra [11] melaporkan bahwa hasil fotoaktivitas C-TNTAs hasil anodisasi secara sonoelektrokimia menggunakan etilene glikol dapat meningkat. Ada dua cara utama untuk mengurangi rekombinasi elektron-*hole* [1]. Dalam proses fotokatalitik (PC), logam dapat didopankan pada semikonduktor sehingga bisa bertindak sebagai *electron trapper* yang akhirnya elektron tersebut bisa ditransfer untuk mereduksi ion hidrogen. Dalam proses fotoelektrokimia (PEC) dengan fotoanoda TiO_2 dan katoda Pt, katoda ini berperan sebagai *electron trapper* dan *hole* dapat mengoksidasi zat organik (gliserol) pada fotoanoda. Proton yang dihasilkan dari oksidasi gliserol dapat direduksi oleh elektron yang mengalir dari fotoanoda ke katoda menjadi molekul hidrogen.

Dalam penelitian ini, sintesis TiO_2 *nanotube array* (TNTAs) dengan proses anodisasi menggunakan gliserol yang mengandung amonium fluorida dengan variasi kadar air dan konsentrasi NH_4F dilakukan. Pengaruh pemberian dopan C secara insitu pada proses anodisasi dengan mereduksi larutan elektrolit gliserol pada TiO_2 *nanotube* untuk memproduksi gas hidrogen secara fotoelektrokimia juga akan diinvestigasi



2. Metode

2.1 Pembuatan dan karakterisasi katalis TNTAs

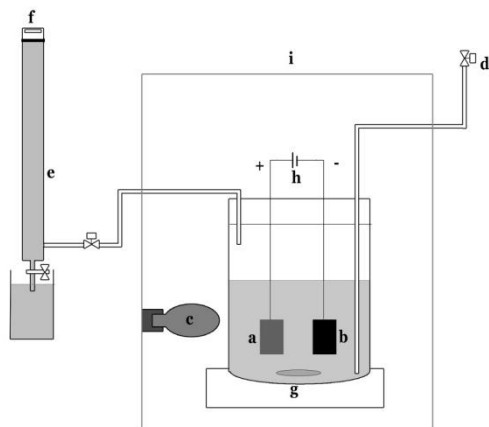
Sintesis TNTAs dilakukan dengan proses anodisasi pada plat titanium foil ukuran 2 cm x 3 cm dan 3,5 cm x 4,5 cm pada kemurnian 99,6% dan tebal 0,3 mm (Baoji Jinsheng Logam Bahan Co Ltd). Sebelum anodisasi, Ti foil diampelas menggunakan kertas abrasif 1500 cc hingga mengkilat serta dicuci menggunakan deterjen dan air. Selanjutnya plat Ti direndam dalam campuran HF, HNO₃ dan H₂O dengan perbandingan volume 1: 3: 6 selama 2 menit, dibilas dengan air deionisasi dan dikeringkan. Anodisasi dilakukan dalam beaker glass 100 ml yang berisi dua elektroda dengan Ti foil sebagai anoda dan plat Pt sebagai katoda. Gliserol teknis (kandungan air 1,2% dari Brataco) dengan berbagai kadar air 5%, 10%, 25%, 50% dan NH₄F dengan konsentrasi 0,5% dan 0,8% berat digunakan sebagai larutan elektrolit. Proses anodisasi dilakukan dengan bantuan pengadukan magnetik pada 30 V selama 2 jam. TNTAs yang terbentuk kemudian dikalsinasi pada 500 °C selama 3 jam dengan kecepatan kenaikan suhu 8°C/menit dalam atmosfer udara untuk mendapatkan fase anatase TiO₂. C-TiO₂ diperoleh dengan kalsinasi TNTAs dengan menggunakan campuran gas hidrogen 20% dan sisanya gas argon pada 500 °C selama 3 jam.

Morfologi TNTAs yang terbentuk dievaluasi menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL-6390A. Analisis

unsur dari TiO₂ ditentukan dengan energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Difraksi sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengevaluasi fase dan ukuran kristal TiO₂ menggunakan XRD Shimadzu 7000 X-ray difraktometer yang bekerja pada 40 kV pada arus 30 mA dengan kecepatan scanning 2° per menit pada kisaran scanning 2 θ = 10°-80°. Analisa DRS untuk menghitung energi *band gap* dilakukan dengan menggunakan UV-Vis Spektrofotometer Shimadzu tipe 2450 dengan spektrum reflektansi dari sampel dianalisa pada kondisi ambient dalam kisaran panjang gelombang 200-900 nm.

2.2 Produksi hidrogen

Kinerja fotokatalis TNTAs diukur dari keaktifan dalam memproduksi hidrogen di bawah sinar tampak dengan *sacrificial agent* berupa gliserol 10%. Reaktor dari kaca pyrex dengan volume efektif 250 ml digunakan dalam uji kinerja fotokatalis berupa *photoelectrochemical cell* (PEC) 1 kompartemen dengan *external bias* 0,5 V seperti terlihat pada Gambar 1. Kompartemen yang berisi fotoanoda dan katoda berada dalam kotak uji yang dilengkapi *magnetic stirrer* dan lampu merkuri PHILIPS HPL-N 250 W (17,25% sinar UV dan 82,75% sinar tampak) sebagai sumber foton. Kompartemen yang berisi elektroda dihubungkan dengan buret 50 ml sebagai kolektor gas. Deteksi hidrogen dilakukan dengan kromatografi gas Shimadzu C-R6A Chromatopac.



Keterangan

- a. fotoanoda TiO₂
- b. katoda Pt
- c. lampu merkuri
- d. line purging
- e. buret
- f. injection port
- g. pengaduk magnetis
- h. power supply
- i. kotak uji

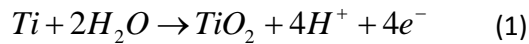


Gambar 1. Ilustrasi rangkaian PEC satu kompartemen untuk uji kinerja fotokatalis dalam produksi hidrogen

3. Hasil dan Diskusi

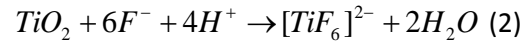
3.1 Mekanisme pembentukan TNTAs

Reaksi yang terjadi pada anoda adalah pembentukan lapisan TiO_2 dikarenakan kereaktifan logam Ti yang sangat tinggi terhadap O_2 , dengan reaksi keseluruhan sbb [17]:



Pada awal anodisasi terjadi penurunan arus yang cukup signifikan yang lama kelamaan penurunannya semakin mengecil. Pembentukan lapisan oksida TiO_2 dari reaksi elektrokimia (persamaan 1) pada lapisan Ti menyebabkan kenaikan hambatan sehingga penurunan arus terjadi dikarenakan proses anodisasi bekerja pada beda potensial yang tetap. Adanya kandungan air dalam elektrolit menyebabkan migrasi ion O^{2-} dengan interfase dari Ti/ TiO_2 mengarah ke pembentukan lapisan batas [18]. Pada awal proses anodisasi lapisan oksida tersebut mengalami pelarutan karena adanya ion fluor dalam larutan elektrolit (persamaan 2) sehingga lapisan oksida tersebut hilang dan diganti oleh lapisan yang terdiri dari pori-pori kecil. Pori-pori kecil yang letaknya berdekatan akan terintegrasi menjadi pori-pori besar dengan ukuran dan kedalaman tertentu karena pembentukan ion kompleks $[TiF_6]^{2-}$. Karena pelarutan yang terus

menerus, terbentuknya pori-pori tersebut merupakan langkah awal pembentukan tube [17]. Dengan bertambahnya waktu tube akan terbentuk lebih sempurna dan diikuti dengan bertambahnya panjang tube.



Pertumbuhan pori-pori menurut Roy [18] adalah hasil dari kompetisi antara pembentukan oksida secara elektrokimia dan pelarutan (desolusi kimia) oleh ion F^- yang mengakibatkan struktur *nanotube* yang tumbuh.

3.2 Pengaruh kadar air dan konsentrasi NH_4F pada pembentukan TNTAs

Pada variasi kadar air yang terkandung dalam gliserol, arus puncak juga ditemukan pada awal proses anodisasi, meskipun nilainya tidak sama (data tidak ditampilkan). Kadar air yang semakin tinggi akan dihasilkan arus yang semakin besar karena elektron yang dihasilkan juga semakin besar sesuai dengan persamaan 1. Pada konsentrasi NH_4F yang lebih tinggi, kepadatan arus yang dihasilkan selama anodisasi juga lebih besar (data tidak ditampilkan). Pengaruh kadar air dan konsentrasi NH_4F pada diameter TNTAs dapat dilihat pada Tabel 1 dan Gambar 2.

Tabel 1. Pengaruh kadar air dan konsentrasi NH_4F pada diameter TNTAs

Kadar air (%)	ID ^a (nm)		Ketebalan dinding ^a (nm)		Catatan	
	0.5 % ^b	0.8 % ^b	0.5 % ^b	0.8 % ^b	0.5 % ^b	0.8 % ^b
5	27	-	20	-	Seragam	Seragam
10	38	41	18	28	Seragam	Seragam
25	103	80	24	30	Seragam	Seragam
50	71	68	28	30	Tidak seragam	Tidak seragam

^arata-rata ID (*inner diameter*) and rata-rata ketebalan dinding

^b0.5 % berat and 0.8 % berat NH_4F

Peningkatan kadar air dalam gliserol dari 5% sampai 25% volume menyebabkan

pembentukan diameter tube yang lebih besar, akan tetapi pada kadar air 50% diameter menjadi berkurang. Meningkatkan



diameter *tube* tersebut disebabkan pada kandungan air yang tinggi, larutan menjadi lebih encer sehingga mobilitas ion fluor menjadi lebih baik dan kecepatan disolusi kimia pada dinding *tube* bagian dalam menjadi lebih besar. Akibatnya akan menghasilkan diameter yang optimal pada kandungan air 25 %. Kandungan air yang tinggi juga meningkatkan reaksi pembentukan TiO_2 . Besarnya kandungan air akan mempengaruhi persaingan antara kecepatan pertumbuhan TiO_2 pada permukaan logam dan disolusi kimia pada permukaan *tube* bagian dalam dan ujung bagian atas dari *tube* [10]. Akan tetapi kadar air tidak begitu berpengaruh secara signifikan pada tebal dinding *tube*. Hasil SEM menunjukkan bahwa diameter *tube* juga tidak berpengaruh secara signifikan dengan meningkatnya konsentrasi ion fluor dari 0,5 % ke 0,8 % berat pada kondisi kadar air yang sama. Jika konsentrasi NH_4F rendah (<0,05 % berat) hanya lapisan oksida yang terbentuk, sedangkan jika konsentrasinya tinggi (>1% berat) tidak ada lapisan oksida yang terbentuk karena lapisan tersebut akan bereaksi dengan ion fluor membentuk $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Analisis SEM menunjukkan bahwa pengaruh kadar air terhadap diameter *nanotube* lebih dominan daripada pengaruh konsentrasi NH_4F . Hasil EDS menunjukkan bahwa tidak ada elemen lain yang terbentuk pada permukaan logam Ti yang teranodisasi, kecuali Ti dan O dengan % rasio adalah 3: 1.

3.3 Karakterisasi TNTAs dengan XRD

Pola difraksi sinar-X dari TNTAs dan TiO_2 P-25 dapat dilihat pada Gambar 3. Pada katalis TNTAs, puncak terlihat pada 2θ di $25,4^\circ$, $38,0^\circ$, $48,1^\circ$, $55,1^\circ$, $63,1^\circ$, $70,3^\circ$, $76,0^\circ$, yang difraksi pada bidang (101), (004), (200), (211), (204), (220), (301) dari anatase TiO_2 . Ukuran kristal TNTAs sebesar 33 nm dihitung menggunakan persamaan Scherrer dengan 100% anatase. Suhu kalsinasi pada percobaan ini cukup baik karena menghasilkan TNTAs dengan struktur kristal anatase 100%. Suhu yang lebih tinggi dapat membuat kristal anatase berubah

menjadi rutil karena rutil yang terbentuk menjadi lebih stabil pada suhu tinggi [9]. Dibandingkan dengan TiO_2 P-25, spektrum XRD TNTAs (gambar atas) menghasilkan puncak yang lebih runcing, menunjukkan bahwa partikel tersebut lebih kristal dengan ukuran kristal yang lebih besar disamping TiO_2 P-25 masih mengandung fase rutil. Penelitian yang dilakukan oleh Slamet [12], TiO_2 P-25 mempunyai fraksi anatase 79,23 % berat dengan ukuran kristal untuk anatase 20 nm dan rutil 23 nm.

3.4 Energi *band gap* TNTAs

Gambar 4 menunjukkan bahwa absorbansi C-TNTAs lebih kuat dari TNTAs, lapisan TiO_2 P-25 dan serbuk TiO_2 P-25 pada panjang gelombang yang lebih besar dari 400 nm. Serbuk TiO_2 P-25 kurang responsif terhadap cahaya tampak dibanding dengan TiO_2 P-25 film yang mungkin disebabkan oleh ketebalan lapisan katalis. Dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk, energi *band gap* untuk serbuk TiO_2 P-25, TiO_2 P-25 film, TNTAs dan C-TNTAs masing masing sebesar 3,28 eV [12], 3,2 eV, 2,9 eV dan 2,6 eV. Adapun ukuran kristal fase anatase untuk serbuk TiO_2 P-25 dan TNTAs masing masing sebesar 20 nm dan 33 nm.

Harga energi *band gap* dari C-TNTAs adalah paling kecil dan ini menunjukkan bahwa pemberian dopan C menurunkan energi *band gap* sehingga responsif terhadap sinar tampak. Besarnya perbedaan dalam energi *band gap* dapat disebabkan oleh ukuran kristal TiO_2 karena efek ukuran kuantum [19].

3.5. Pengujian kinerja TNTAs dalam produksi hidrogen

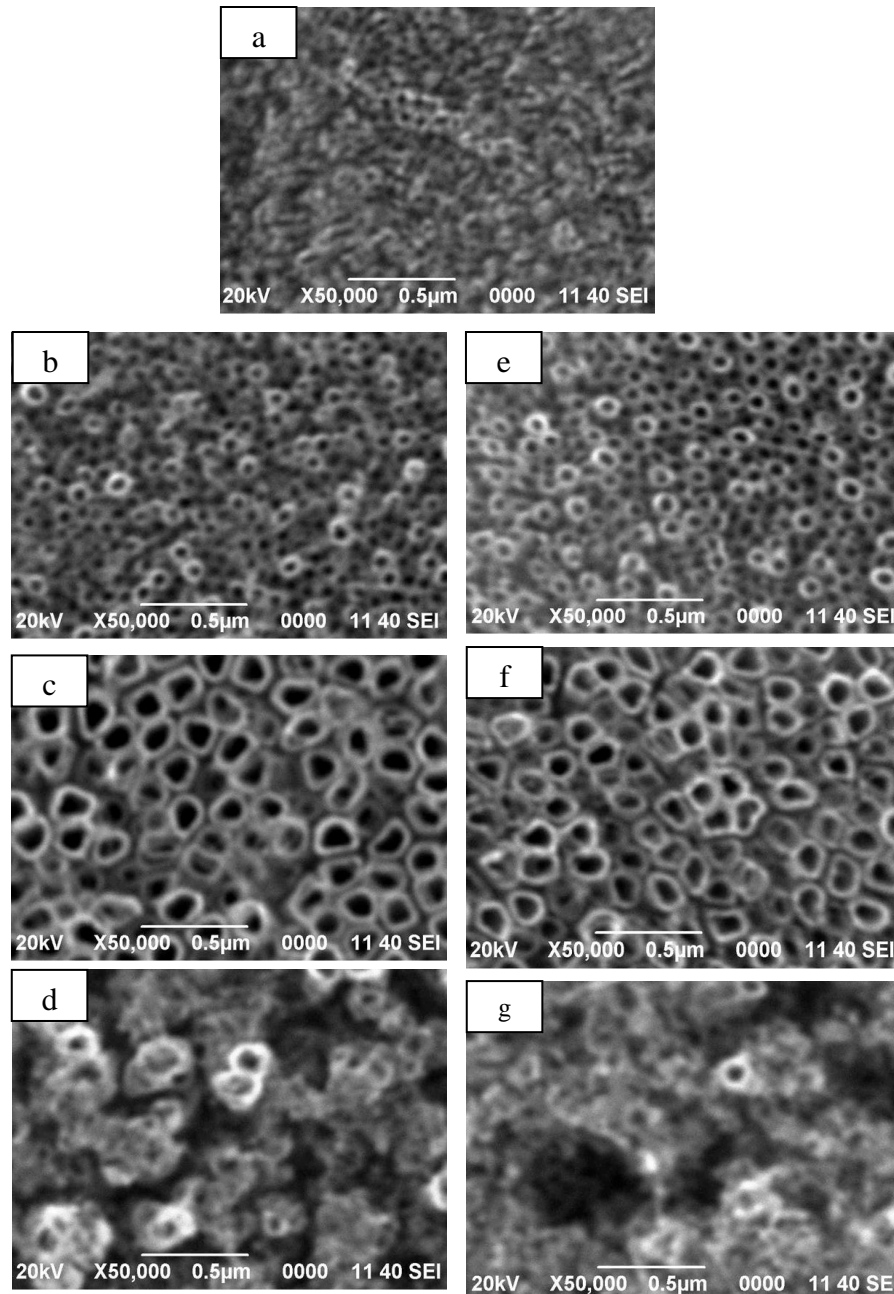
Gambar 5 menunjukkan bahwa fotokatalis yang dibentuk menjadi nanotube menghasilkan kinerja yang unggul dalam menghasilkan hidrogen dari gliserol dan air dibandingkan dengan TiO_2 P-25 nanopartikel setelah 4 jam pengujian. Fotokatalis TNTAs dapat menghasilkan 350-1100 μmoles gas hidrogen, sedangkan TiO_2 P-25 hanya



menghasilkan 96 μmoles seperti terlihat pada Tabel 2.

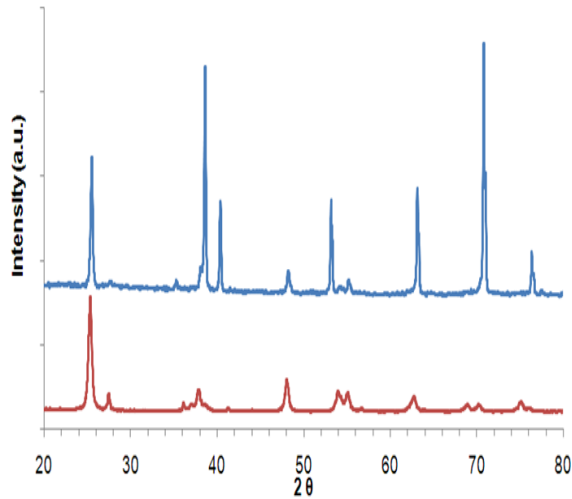
Tabel 2 menunjukkan bahwa struktur TNTAs memberikan peran yang signifikan dalam produksi hidrogen. Jumlah hidrogen yang dihasilkan oleh fotokatalis yang bermorfologi TNTAs lebih besar dari yang diproduksi fotokatalis *non array*. Hal ini disebabkan oleh meningkatnya luas

permukaan spesifik dari katalis yang bermorfologi array. TiO_2 *nanotube non array* mempunyai luas permukaan spesifik 116,05 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [21], lebih besar dari TiO_2 P-25 nanopartikel yang mempunyai 53,6 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, sedangkan Zhao [22] melaporkan bahwa luas permukaan spesifik dari TNTAs lebih besar dari TNT non-array yaitu 285 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

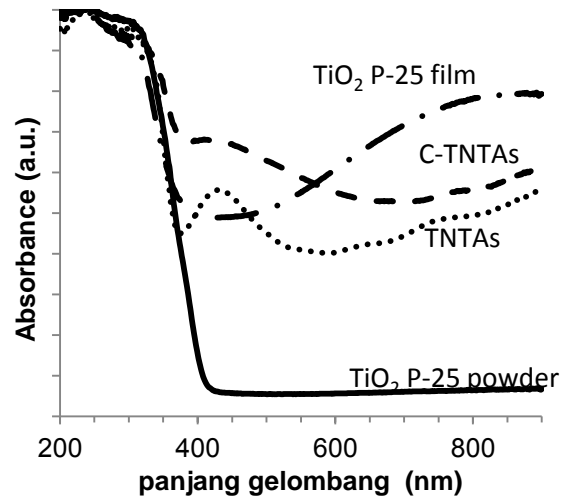




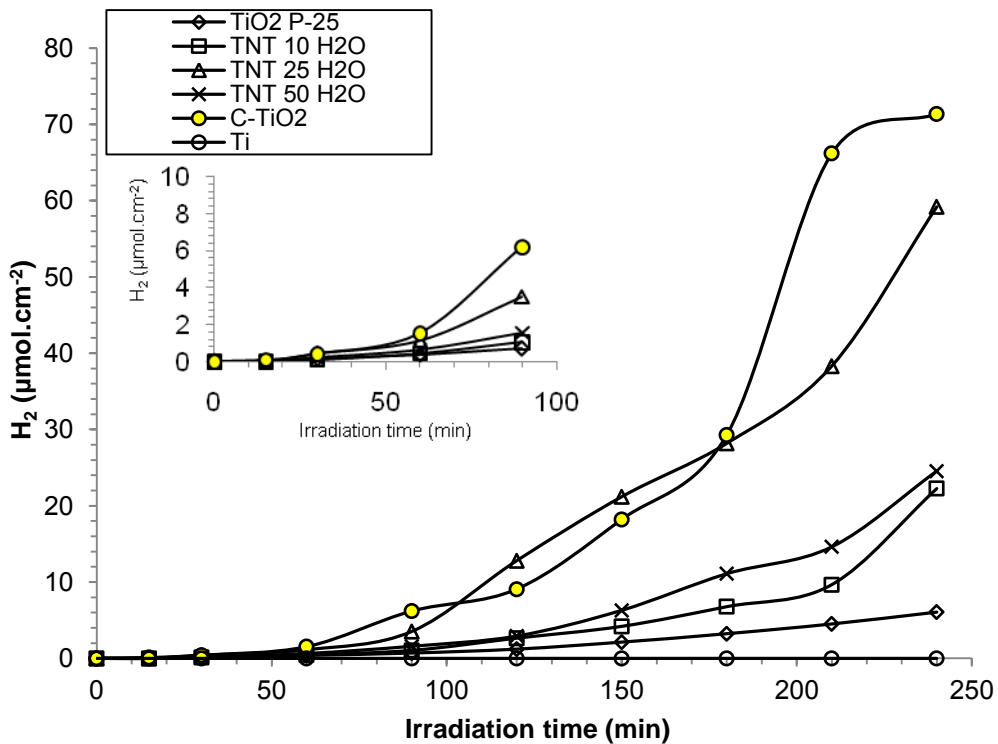
Gambar 2. Hasil SEM pada TNTAs dengan 0.5 % berat NH_4F dengan kadar air (a) 5%, (b) 10%, (c) 25%, (d) 50% volume, dan pada 0.8 % berat NH_4F dengan kadar air (e) 10%, (f) 25%, (g) 50%



Gambar 3. XRD spectra dari TNTAs (atas) dan TiO_2 P-25 (bawah)



Gambar 4 . DRS spektra dari lapisan TiO_2 P-25, C-TNTAs, TNTAs dan serbuk TiO_2 P-25.



Gambar 5. Pengaruh tipe fotokatalis pada produksi hidrogen dari gliserol dan air.



Tabel 2. Jumlah dan konsentrasi gas hidrogen dengan variasi jenis fotokatalis pada penyinaran 4 jam

Fotokatalis	Hidrogen	
	μmol	$\mu\text{mol.cm}^{-2}$
TiO ₂ P-25	96	6
TNTAs 10 % H ₂ O	351	22
TNTAs 25 % H ₂ O	932	59
TNTAs 50 % H ₂ O	387	25
C-TNTAs	1124	71
TNT ^a	534	-

^aTNT non-arrays, waktu penyinaran 5 jam, reactor quartz [20]

Hidrogen yang dihasilkan dari TNTAs pada sumber yang foton dan waktu penyinaran yang sama 3-10 kali lebih banyak daripada TiO₂ P-25 nanopartikel. Struktur pori yang teratur dari TNTAs menghasilkan pasangan elektron dan hole yang lebih banyak. Dengan struktur nanotube ini, penetrasi cahaya terjadi lebih dalam sehingga lebih efisien karena luas permukaan kontak yang besar antara katalis dan gliserol yang memungkinkan difusi *hole* ke dalam spesies yang akan teroksidasi menjadi lebih baik[15]. TNTAs yang disintesis dari gliserol dengan kadar air 25% menghasilkan hidrogen lebih banyak dari TNTAs disintesis dari gliserol dengan kadar air 10% dan 50% volume seperti yang dapat dilihat pada Tabel 2.

C-TiO₂ mampu menghasilkan hidrogen dengan jumlah tertinggi dibandingkan dengan fotokatalis lain yang digunakan dalam penelitian ini selama 4 jam penyinaran dengan hidrogen yang dihasilkan 71 $\mu\text{mol.cm}^{-2}$. Dopan C dapat membuat katalis lebih responsif terhadap sinar tampak karena orbital p dari dopan non-logam (karbon) bercampur dengan orbital 2p dari O sehingga tepi pita valensi bergeser keatas sehingga mempersempit band gap TiO₂ karena posisi pita konduksi tetap [11, 13].

4. Kesimpulan

Sintesis C-TiO₂ nanotube array untuk memproduksi hidrogen dari larutan gliserol telah dipelajari menggunakan PEC satu kompartemen. TiO₂ nanotube array telah disintesis dengan proses anodisasi menggunakan larutan elektrolit berbasis gliserol dengan kadar air optimum 25%, menghasilkan morfologi TiO₂ nanotube yang lebih baik dari TiO₂ nanopartikel. Morfologi TiO₂ nanotube array bisa menaikkan total produksi hidrogen hingga 10 kali dibandingkan dengan TiO₂-P25 nanopartikel. Katalis C-TiO₂ nanotube array bisa menggeser panjang gelombang pada sinar tampak secara signifikan sehingga dapat menghasilkan produksi hidrogen sebanyak 1,2 kali dibandingkan dengan TiO₂ nanotube array dan 12 kali dari TiO₂ P-25 nanopartikel. Penggunaan sel fotoelektrokimia (PEC) mampu memproduksi hidrogen hingga 71.37 $\mu\text{mol.cm}^{-2}$ katalis selama 4 jam pengujian.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Ditjen DIKTI, Departemen Pendidikan Nasional atas sebagian kontribusi finansialnya melalui Program Hibah Kompetensi Tahun Anggaran 2012.



Daftar Pustaka

1. Antoniadou, M. and P. Lianos, *Near Ultraviolet and Visible light photo-electrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen*. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2009. **204**(1): p. 69-74.
2. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews, 2000. **1**(1): p. 1-21.
3. Radecka, M., et al., *Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis*. J. Power Sources, 2008. **181**(1): p. 46-55.
4. Bahruji, H., et al., *Sustainable H₂ gas production by photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2010. **216**(2-3): p. 115-118.
5. Lin, W.-C., et al., *Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xNx Catalyst*. Energy & Fuels, 2009. **23**(4): p. 2192-2196.
6. Gombac, V., et al., *CuO_x-TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions†*. J. Phys. Chem. A, 2009. **114**(11): p. 3916-3925.
7. Daskalaki, V.M. and D.I. Kondarides, *Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions*. Catal. Today, 2009. **144**(1-2): p. 75-80.
8. Lianos, P., *Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field*. J. Hazardous Mat., 2011. **185**(2-3): p. 575-590.
9. Mor, G.K., et al., *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(14): p. 2011-2075.
10. El Ruby Mohamed, A. and S. Rohani, *Synthesis of Titania Nanotube Arrays by Anodization*, 2009, AIDIC Conference Series. p. 121-130.
11. Mohapatra, S.K., et al., *Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO₂-xCx Nanotubes as a Photoanode and Pt/TiO₂ Nanotubes as a Cathode*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**(24): p. 8677-8685.
12. Slamet, et al., *Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method*. Catal. Commun., 2005. **6**(5): p. 313-319.
13. Asahi, R., et al., *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*. Science, 2001. **293**(5528): p. 269-271.
14. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. Chem. Rev., 2007. **107**(7): p. 2891-2959.
15. Park, J.H., S. Kim, and A.J. Bard, *Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting*. Nano Letters, 2005. **6**(1): p. 24-28.
16. Raja, K.S., T. Gandhi, and M. Misra, *Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes*. Electrochem. Commun., 2007. **9**(5): p. 1069-1076.
17. Bai, J., et al., *The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte*. J. Mat. Sci., 2008. **43**(6): p. 1880-1884.
18. Roy, P., S. Berger, and P. Schmuki, *TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications*. Angewandte Chemie Int. Ed., 2011. **50**(13): p. 2904-2939.
19. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chem. Rev., 1995. **95**(3): p. 735-758.
20. Valentina, *Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ Nanotubes yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol*, in Departemen Teknik Kimia 2011, Universitas Indonesia: Depok.



21. Widyanto, *Pengaruh sonikasi terhadap sintesis fotokatalis Pt/N-TiO₂ berbentuk nanotube untuk produksi hidrogen dari air*, in *Departemen Teknik Kimia 2009*, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa: Cilegon.
22. Zhao, Q., et al., *Facile fabrication, characterization, and enhanced photo-electrocatalytic degradation performance of highly oriented TiO₂ nanotube arrays*. *J. Nanoparticle Res.*, 2009. **11**(8): p. 2153-2162.



di berikan kepada

RATNAWATI

sebagai

PEMAKALAH



**SEMINAR NASIONAL TEKNIK KIMIA INDONESIA
& MUSYAWARAH NASIONAL APTEKINDO 2012**

The Challenge of Chemical Engineering in Product Innovation for a Sustainable Future

Fakultas Teknik, Universitas Indonesia | 20 - 22 September 2012

Ketua APTEKINDO

Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA

Seminar Nasional Teknik Kimia IV
Musyawarah Nasional Aptekindo 2012

Ketua Pelaksana

Dr. Ir. Sukirno, M.Eng

